

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-234166
 (43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl. C09K 11/79
 C01B 33/20
 C09K 11/08
 C09K 11/81

(21)Application number : 2000-385025 (71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD
 ZAO SCIENTIFIC PRODUCTION
 FIRM SPF LUMINOPHOR
 (22)Date of filing : 19.12.2000 (72)Inventor : PARK SHANG-HYEUN
 GWAK JI-HYE
 JIN YONG-WAN
 VOROBYOV V A
 MOROZOV E G

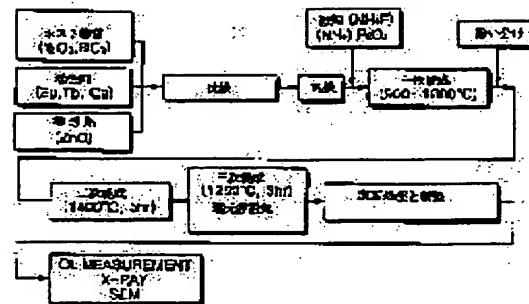
(30)Priority
 Priority number : 1999 9961330 Priority date : 23.12.1999 Priority country : KR

(54) YTTRIUM SILICATE FLUORESCENT SUBSTANCE FOR LOW VOLTAGE DRIVE AND ITS PREPARATION PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a yttrium silicate fluorescent substance for low voltage drive which exerts an excellent luminous efficiency under a low voltage, and to provide its preparation process.

SOLUTION: The brightness of the yttrium silicate fluorescent substance for low voltage drive is improved by adding Eu, Ce and Tb as an activator, phosphorus as a flux and Zn as a sensitizer to a yttrium silicate fluorescent substance (e.g. Y₂SiO₅: Tb).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

BEST AVAILABLE COPY

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-234166

(P2001-234166A)

(43)公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51)Int.Cl.
C 0 9 K 11/79
C 0 1 B 33/20
C 0 9 K 11/08

識別記号

C P R

11/81

C P W

F I
C 0 9 K 11/79
C 0 1 B 33/20
C 0 9 K 11/08

C P R

11/81

C P W

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

テ-マコ-ト (参考)

A

B

(21)出願番号 特願2000-385025(P2000-385025)
(22)出願日 平成12年12月19日 (2000.12.19)
(31)優先権主張番号 99-61330
(32)優先日 平成11年12月23日 (1999.12.23)
(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞
575番地
(71)出願人 500578847
ゼットエーオー サイエンティフィックブ
ロダクションファーム (エスピーエフ) ル
ミノホール
ロシア連邦 スタプロポール 355036 ク
ラコフアベニュー 8
(74)代理人 100064414
弁理士 磯野 道造

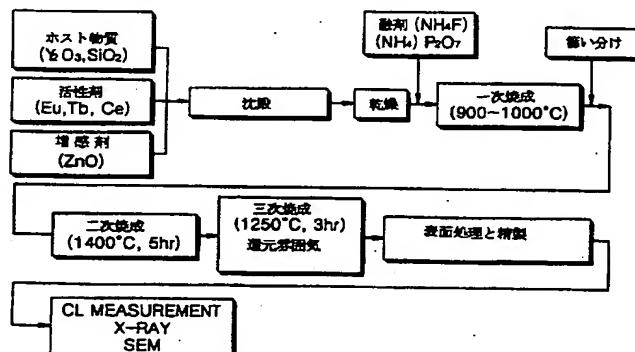
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体及びその製造方法

(57)【要約】

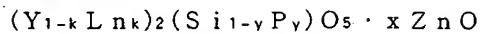
【課題】 低電圧下で優れた発光効率を有する低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体はイットリウムシリケート系蛍光体(例えば、 $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体)に活性剤としてEu、Ce、Tbを添加し、融剤として燐を添加し、増感剤としてZnOを添加して輝度を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式



(式中、k、y及びxは、各々 $0 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ で表される範囲内の有理数を表わし、Lnは、Gd、Tb、Ce、Euのうちから選択される何れか1つのランタノイド元素を表わす。)で表わされることを特徴とする低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体。

【請求項2】 前記kは $0.0005 \sim 0.2$ モル%の範囲を有することを特徴とする請求項1に記載の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体。

【請求項3】 前記xは $0 \sim 0.1$ モル%の範囲を有することを特徴とする請求項1に記載の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体。

【請求項4】 前記yは $0.0001 \sim 0.01$ モル%の範囲を有することを特徴とする請求項1に記載の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体。

【請求項5】 共沈法で低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を製造する方法において、

(a) ホスト物質の Y_2O_3 と活性剤のEu、Tb、Ce及び増感剤の ZnO を硝酸溶液に溶かした状態で前記ホスト物質の SiO_2 粉末を入れて攪拌してからシウ酸水溶液を添加して沈殿させる段階と、

(b) 前記(a)段階で沈殿された沈殿物をフィルタリングして前記沈殿物のみを乾燥させる段階と、

(c) 前記乾燥された沈殿物に融剤を添加して $900 \sim 1000$ ℃の温度範囲で焼成して蛍光体を得る1次焼成段階と、

(d) 前記1次焼成工程から得られた前記蛍光体を 140 ℃の酸化雰囲気で2次焼成する段階と、

(e) 前記2次焼成工程から得られた蛍光体を $1200 \sim 1300$ ℃の還元雰囲気で焼成する3次焼成段階とを含むことを特徴とする低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造方法。

【請求項6】 前記(a)段階で添加する前記 SiO_2 粉末の粒子の大きさは $0.007 \sim 0.07 \mu m$ の範囲であることを特徴とする請求項5に記載の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造方法。

【請求項7】 固相反応法で低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を製造する方法において、

(a) ホスト物質の Y_2O_3 と SiO_2 粉末、活性剤のEu、Tb、Ce粉末及び増感剤の ZnO 粉末を混合する段階と、

(b) 前記(a)段階で混合された混合粉末に融剤を添加して $900 \sim 1000$ ℃の温度範囲で焼成して蛍光体を得る1次焼成段階と、

(c) 前記1次焼成工程から得られた前記蛍光体を 140 ℃の酸化雰囲気で2次焼成する段階と、

(d) 前記2次焼成工程から得られた蛍光体を $1200 \sim$

1300 ℃の還元雰囲気で焼成する3次焼成段階とを含むことを特徴とする低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造方法。

【請求項8】 前記(a)段階で添加する前記 SiO_2 粉末の粒子の大きさは $0.007 \sim 0.07 \mu m$ の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低電圧下で優れた発光効率を有する蛍光体に係り、特に電界放出素子(Field emission device)に用いられる場合、さらに優れた発光効率を表す低電圧駆動用のイットリウムシリケート系の蛍光体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 低電圧駆動領域から見ると電子の蛍光体への浸透距離が短く蛍光体の表面で非発光性再結合の速度が速いために蛍光体の発光効率が相当低下される。FEDを $1 kV$ 以下の低電圧で駆動させるためにはこのような低電圧下でも高い発光効率を表す蛍光体が要求される。

【0003】 現在はFEDに使用する蛍光体としてCRT用の硫化物系蛍光体を変調(modify)して使用している。この硫化物(sulfide)蛍光体は高電圧($5 \sim 10 kV$)で輝度に優れて使用しやすいが、FEDのように低電圧駆動時には化学的に不安定で表面電荷蓄積(charge build-up)が生じる等の問題点を有している。このような問題点を改善しようと

して酸化物系蛍光体が研究されており、イットリウムシリケート系蛍光体が優秀な蛍光体として活発に研究されている。

【0004】 しかし、イットリウムシリケート系蛍光体は硫化物系に比べて熱的、化学的には安定しているが、色座標及び輝度は極めて低い問題点を有している。文献上には硫化物系緑色蛍光体($ZnS:Cu, Al$)は($x=0.333, y=0.614$)の色座標を有する反面、酸化物系 $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体は($x=0.333, y=0.582$)の色座標を有し、特に輝度では硫化物系の $30 \sim 40\%$ 程度の輝度しか有していない。

【0005】 このように、低電圧用FED蛍光体として $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体を変調して低電圧でも輝度及び色座標に優れた蛍光体を合成しようとする研究が活発に進行されており、既に多数個の類似特許が出ている。まず、イットリウムシリケート蛍光体に Zn を添加するのに当たって Zn の量を $0.46 \sim 1$ モルに変化させた特許としてEP0060647(1982-09-22)がある。また、融剤(flux)を変化させる特許としてはGB2177714(1987-01-28)、GB1452180(1976-10-13)があるが、これはフッ化物

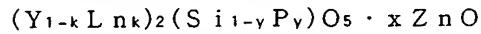
(fluoride) (NH_4F 、 YF_3 、 BaF_2)系の融剤を添加している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点を改善しようとして創案されたものであって、低電圧用FED蛍光体として $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{ Tb}$ 蛍光体を変調して合成することによって、低電圧でも輝度及び色座標に優れた低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明者らは、次式



(式中、 k 、 y 及び x は、各々 $0 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ で表される範囲内の有理数を表わし、 Ln は、 Gd 、 Tb 、 Ce 、 Eu のうちから選択される何れか1つのランタノイド元素を表わす。)で表わされることを特徴とする低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を提供することとした。但し、上記式中、 k 、 y 及び x のいずれもが0で表わされる場合は除かれる。また、上記式中、 k 、 y 及び x が、各々 $0 < k < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x < 1$ で表される範囲内の有理数を表わす場合があることや、並びに、前記 k が $0.0005 \sim 0.2$ の範囲の有理数を表わし、また、前記 x が $0 \sim 0.1$ の範囲の有理数を表わし、さらに、前記 y が $0.0001 \sim 0.01$ の範囲の有理数を表わす場合があることはいうまでもない。

【0008】本発明において、前記 k は $0.0005 \sim 0.2$ モル%の範囲を有し、前記 x は $0 \sim 0.1$ モル%の範囲を有し、前記 y は $0.0001 \sim 0.01$ モル%の範囲を有することが望ましい。

【0009】また、前記目的を達成するために本発明に係る低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造方法は、共沈法で低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を製造する方法において、(a) ホスト物質の Y_2O_3 と活性剤の Eu 、 Tb 、 Ce 及び増感剤の ZnO を硝酸溶液に溶かした状態で前記ホスト物質の SiO_2 粉末を入れて攪拌してからシュウ酸水溶液を添加して沈殿させる段階と、(b) 前記(a)段階で沈殿された沈殿物をフィルタリングして前記沈殿物のみを乾燥させる段階と、(c) 前記乾燥された沈殿物に融剤を添加して $900 \sim 1000$ ℃の温度範囲で焼成して蛍光体を得る1次焼成段階と、(d) 前記1次焼成工程から得られた前記蛍光体を 1400 ℃の酸化雰囲気で2次焼成する段階と、(e) 前記2次焼成工程から得られた蛍光体を $1200 \sim 1300$ ℃の還元雰囲気で焼成する3次焼成段階とを含むことを特徴とする。

【0010】本発明において、前記(a)段階で添加する前記 SiO_2 粉末の粒子の大きさは $0.007 \sim 0.07 \mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。また、前記目的を

達成するために本発明に係る他の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造方法は、固相反応法(solid state reaction method)で低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を製造する方法において、(a) ホスト物質の Y_2O_3 と SiO_2 粉末、活性剤のユウロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、セリウム(Ce)粉末及び増感剤活性剤の Eu 、 Tb 、 Ce 粉末及び増感剤の ZnO 粉末を混合する段階と、(b) 前記(a)段階で混合された混合粉末に融剤を添加して $900 \sim 1000$ ℃の温度範囲で焼成して蛍光体を得る1次焼成段階と、(c) 前記1次焼成工程から得られた前記蛍光体を 1400 ℃の酸化雰囲気で2次焼成する段階と、(d) 前記2次焼成工程から得られた蛍光体を $1200 \sim 1300$ ℃の還元雰囲気で焼成する3次焼成段階とを含むことを特徴とする。

【0011】本発明において、前記(a)段階で添加する前記 SiO_2 粉末の粒子の大きさは $0.007 \sim 0.07 \mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明に係る低電圧駆動用イットリウムシリケート系蛍光体を詳しく説明する。本発明ではイットリウムシリケート系蛍光体に活性剤として Eu 、 Ce 、 Tb を添加し、融剤として燐を添加し、ここに増感剤として Zn を添加して輝度に優れた蛍光体を開発してFEDに適用する。そして、イットリウムシリケート蛍光体に Zn を添加するに当たって Zn を $0 \sim 0.2$ モルとし、融剤としてはフッ化物(NH_4F 、 YF_3 、 BaF_2)系の融剤を添加する。このように、本発明ではフッ化物系と燐とを同時に添加して特性を評価したことを特徴とする。このようなイットリウムシリケート系蛍光体を開発するに当たって、輝度が高く、色座標に優れた $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 蛍光体を得るために次の通り実験を行った。

【0013】例えば、図1に酸化物系 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 緑色蛍光体を得る合成法が流れ図として詳しく示されている。ここで、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 蛍光体は共沈法あるいは固相反応法で合成した。出発物質として Y_2O_3 、 SiO_2 、 Tb_2O_3 と ZnO を適当なモル比で測量して混合した後、焼成温度($900 \sim 1400$ ℃)を変化させて製造した。

【0014】共沈法で低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を製造する方法は、図1のような工程順序通り進行される。まず、ホスト物質の Y_2O_3 と活性剤の Eu 、 Tb 、 Ce 及び増感剤の ZnO を硝酸溶液に溶かした状態でホスト物質の SiO_2 粉末を入れて十分に攪拌してから沈殿溶液としてシュウ酸水溶液を添加して沈殿させる((a)段階)。この際、添加する二酸化シリコン粉末(SiO_2 粉末)の大きさは $0.007 \sim 0.07 \mu\text{m}$ 範囲であるが望ましい。次いで、このように作られた沈殿溶液をフィルタリングして沈殿物のみをろ過し

てから乾燥させる((b)段階)。次いで、乾燥された沈殿物に融剤を添加して900~1000°Cの温度範囲で1次焼成して蛍光体を得る((c)段階)。次いで、1次焼成工程で得られた蛍光体を篩にかけてから細かい粉末のみを1400°Cの酸化雰囲気で2次焼成する((d)段階)。そして、2次焼成工程で得られた蛍光体を1200~1300°Cの還元雰囲気で3次焼成工程を行なうことによって所望の低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を得る。

【0015】一方、固相反応法で低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体を製造する方法はホスト物質の Y_2O_3 と SiO_2 粉末、活性剤のEu、Tb、Ce粉末及び増感剤の ZnO 粉末を混合し((a)段階)、この混合された粉末に融剤を添加して900~1000°Cの温度範囲で1次焼成して蛍光体を得る。以降の工程は前記共沈法の工程と同一である。この固相反応法においても添加する二酸化シリコン粉末の粒子の大きさが0.007~0.07μmであることが望ましい。

【0016】このような工程を通じて得られた蛍光体は表面処理と精製過程を経た後、熱電子銃を使用してUHVチャンバ(10^{-7} torr)で陰極ルミネセンス(cathode luminescence) (CL) の輝度を測定した。測定条件は300~1000eVの電圧で*

区分	原料 (Raw material)	融剤		焼成		
		NH_4F	$(NH_4)_2P_2O_7$	一次	二次	三次
G-1		0.6		900°C (2hr)		
G-2	$(Y_{0.88}Tb_{0.12})_2SiO_5$	0.6	0.05			
G-3	Y_2O_3 140g	0.6	0.1		1450°C (5hr)	
G-4	SiO_2 42.3g	0.6	0.01			1300°C (3hr)
G-5	Tb 26.7g	0.6	0.5			carbonるつぼ (carbon crucible) carbon布 (carbon cloth)、 活性炭 (activated carbon) 使用

【0020】図2は1kVで測定した $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体の融剤量の変化によるCLの輝度変化を示すグラフであって、既存の融剤として NH_4F を一定のモル比に添加した後、新たな融剤として燐を多様なモル比に添加して最大60%まで輝度を増加させた。

【0021】実施例2

$(Y_{1-x}Z_{nx})_2SiO_5:Tb$ 蛍光体の Zn 量(x 値、即ち含量)を変化させた。図3は $(Y_{1-x}Z_{nx})_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のX線回折図(XRD)であって、 Zn 0.001モルを添加したものは、添加しなかったものよりも結晶性に優れ、未反応の Zn や他のピークは観察されなかつた。図4及び図5は各々500eVで測定した $(Y_{1-x}Z_{nx})_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のCLスペクトルと色座標の結果であつて、 Zn をモル濃度によって変化させて

から測定したCLスペクトルと色座標である。実験の結果、 Zn が増感剤として作用するが、これは Zn の量を変化させるにも拘らずスペクトルにおいて主波長のピークは変わらず強度(intensity)のみが変わることが分かった。この実験で Zn 0.0005モルを添加したものが、添加しなかったものより40%ほど高い輝度を示し、商品品(nichia)よりも20%も高い輝度を示した。色座標でも Zn 0.0005モル($x=0.3368$ 、 $y=0.5715$)を添加したのが、商品品($x=0.3431$ 、 $y=0.553$)より優秀であることが分かった。

【0022】図6は $(Y_{1-x}Z_{nx})_2SiO_5:Tb$ 蛍光体において Zn モルの濃度変化に対するCL輝度の変化グラフである。

【0023】図7は $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体で陽極電圧の増加に応じる輝度変化のグラフを示している。 $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体においてxの変化に対して陽極電圧を増加させながら輝度を測定した。測定の結果、低電圧(300~500eV)でx=0.0005のときに優れた輝度を示していることが分かる。

【0024】図8は $(Y_{0.9895}Z_{0.0005})_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のSEM写真である。

【0025】

【発明の効果】前述したように、本発明に係る低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体は、イットリウムシリケート系蛍光体(例、 $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体)に活性剤としてEu、Ce、Tbを添加し、融剤として燐を添加し、増感剤としてZnを添加する構成としたことにより、輝度が向上した。特にZn 0.0005モルを添加したものは、Znを添加しないものよりも低電圧(300~500eV)において色座標に変化をもたらすことなく、輝度が40%増加した。Zn 0.0005モルを添加したものは、商品と比較すると、輝度が20%増加しただけでなく、商品の色座標(商品、x=0.3431、y=0.553)よりも色座標(x=0.

3368、y=0.5715)が優秀であった。融剤として燐を添加したときは最大60%まで輝度が増加した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る低電圧駆動用のイットリウムシリケート系蛍光体の製造工程を段階別に示す流れ図である。

【図2】1kVで測定した $Y_2SiO_5:Tb$ 蛍光体の融剤量の変化に対するCLの輝度変化を示すグラフである。

【図3】 $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のX線回折図(XRD)である。

【図4】図4は500eVで測定した $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のCLスペクトルである。

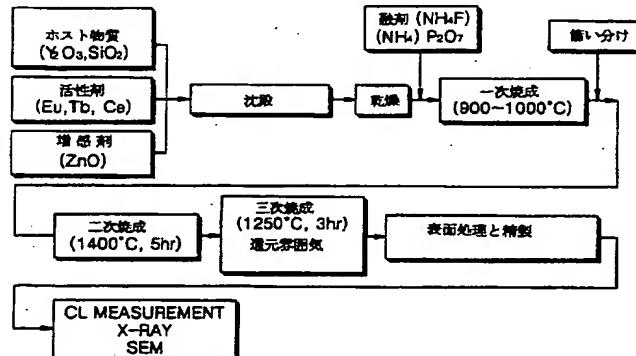
【図5】図5は500eVで測定した $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体の色座標である。

【図6】 $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のZnの濃度変化に対するCLの輝度変化を示すグラフである。

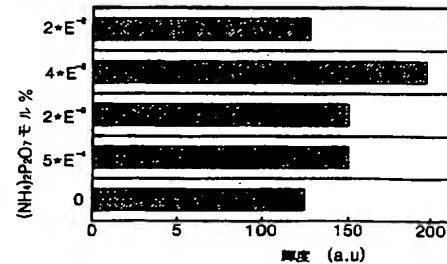
【図7】 $(Y_{1-x}Z_n)_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のZnの濃度を変化させた際の、陽極電圧の変化に対する輝度変化を示すグラフである。

【図8】 $(Y_{0.9895}Z_{0.0005})_2SiO_5:Tb$ 蛍光体のSEM写真である。

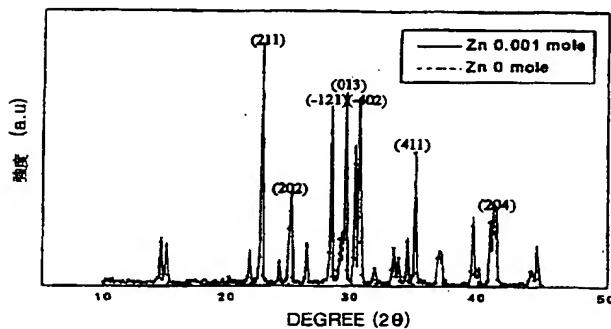
【図1】



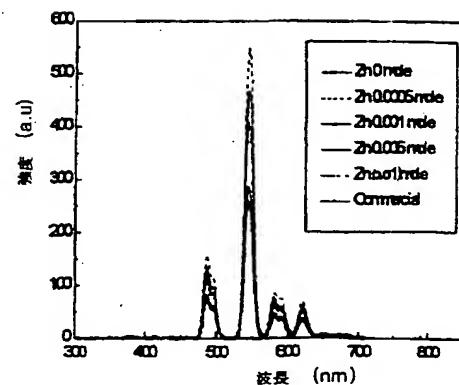
【図2】



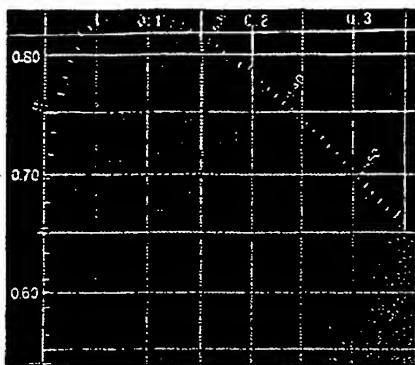
【図3】



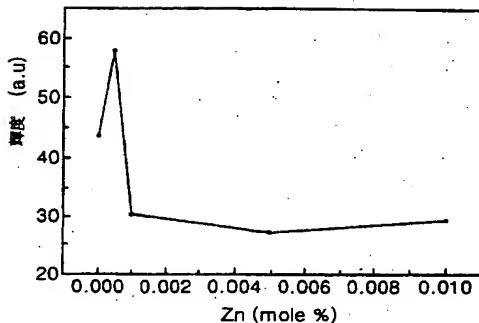
【図4】



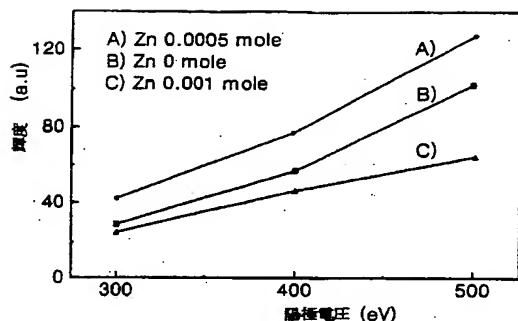
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 朴 相鉉

大韓民国 忠清南道 保寧市 大川2洞
503-17番地 興化アパート4棟 110号

(72)発明者 郭 智惠

大韓民国 ソウル特別市 中浪区 面牧5
洞 173-101番地

(72)発明者 陳 勇完

大韓民国 ソウル特別市 道峰区 放鶴3
洞 272番地 新東亜アパート 11棟 106
号

(72)発明者 ブイ. エー. ボロビヨフ

ロシア連邦 スタプロポール355000 クラ
コフアベニュー8 ゼットエーオー サイ
エンティフィックプロダクションファーム
(エスピーエフ) ルミノホール

(72)発明者 イー. ジー. モロゾフ

ロシア連邦 スタプロポール355000 クラ
コフアベニュー8 ゼットエーオー サイ
エンティフィックプロダクションファーム
(エスピーエフ) ルミノホール

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.